

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-240654**

(43)Date of publication of application : **27.08.1992**

(51)Int.Cl.

G03G 5/06
G09B 26/02

(21)Application number : **03-007305**

(71)Applicant : **MITA IND CO LTD**

(22)Date of filing : **24.01.1991**

(72)Inventor : **HANATANI YASUYUKI**
MUTO NARIAKI
IWASAKI HIROAKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive body having high sensitivity, superior electrostatic chargeability and repetitive characteristics.

CONSTITUTION: A photosensitive layer contg. a compd. represented by formula 1 is formed on an electrically conductive substrate. In formula 1, each of R1 and R2 is H, hydroxyl, nitro, cyano, etc., each of (n) and (m) is an integer of 1-3, R3 is H, alkyl, aralkyl, etc., each of Ar1 and Ar2 is aryl, alkyl, etc., Ar3 is H, alkyl, aryl, etc., and Ar4 is a specified group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-240654

(43) 公開日 平成4年(1992)8月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 2 1	8305-2H		
C 0 9 B 26/02	Z	7375-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 12 頁)

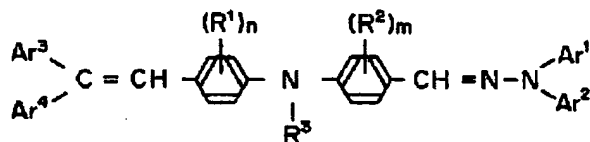
(21) 出願番号	特願平3-7305	(71) 出願人	000006150 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
(22) 出願日	平成3年(1991)1月24日	(72) 発明者	花谷 靖之 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(72) 発明者	武藤 成昭 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(72) 発明者	岩崎 宏昭 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【構成】導電性基体上に、電荷輸送材料として、下記一般式:

【化1】



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , n , m , Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 および Ar^4 は明細書に規定のとおりである。)で表される化合物を含有する感光層を設けた。

【効果】感光体の感度および繰り返し特性が向上する。

7

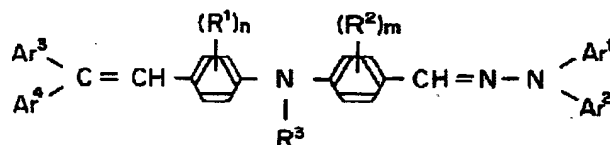
2

【特許請求の範囲】

【請求項１】導電性基体上に、下記一般式で表される化合物を含有する感光層を有することを特徴とする電子写*

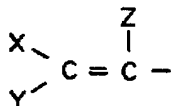
* 真感光体。

【化1】



〔式中、 R^1 および R^2 は同一または異なって水素原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルカノイル基、アルケニル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、縮合多環式基または複素環式基を示し、アルカノイル基、アルケニル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、縮合多環式基および複素環式基はそれぞれ置換基を有していてもよい； n および m はそれぞれ 1～3 の整数； R^3 は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、縮合多環式基または複素環式基を示し、アルキル基、アラルキル基、アリール基、縮合多環式基および複素環式基はそれぞれ置換基を有していてもよい； Ar^1 および Ar^2 は同一または異なってアリール基、アルキル基、縮合多環式基もしくは複素環式基を示し、いずれの基も置換基を有していてもよく、または Ar^1 および Ar^2 は一体となって環を形成してもよい； Ar^3 は水素原子、アルキル基、アリール基、縮合多環式基または複素環式基を示し、アルキル基、アリール基、縮合多環式基および複素環式基はそれぞれ置換基を有していてもよい； Ar^4 は基；

【化2】



(式中、Xはアルキル基、アリール基、縮合多環式基または複素環式基を示し、いずれの基も置換基を有していてもよい。YおよびZは同一または異なってアルキル基、アリール基、縮合多環式基または複素環式基を示し、いずれの基も置換基を有していてもよい。)を示す。]

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は、複写機、プリンター、ファクシミリ等の画像形成装置に使用される電子写真感光体に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】近年、複写機などの画像形成装置における電子写真感光体として、加工性および経済性にすぐれ、機能設計の自由度が大きい有機感光体が広く使用されている。また、電子写真感光体を用いて複写画像を形

10 成する場合には、カールソンプロセスが広く利用されている。カールソンプロセスは、コロナ放電により感光体を均一に帯電させる帯電工程と、帯電した感光体に原稿像を露光し原稿像に対応した静電潜像を形成する露光工程と、静電潜像をトナーを含有する現像剤で現像しトナー像を形成する現像工程と、トナー像を紙などの基材に転写する転写工程と、基材に転写されたトナー像を定着させる定着工程と、転写工程後、感光体上に残留するトナーを除去するクリーニング工程とを含んでいる。このカールソンプロセスにおいて、高品質の画像を形成する

20 には、電子写真感光体が帯電特性および感光特性に優れており、かつ露光後の残留電位が低いことが要求される。

【0003】従来より、セレンや硫化カドミウム等の無機光導電体が電子写真感光体材料として公知であるが、これらは毒性があり、しかも生産コストが高いという欠点がある。そこで、これらの無機物質に代えて、種々の有機物質を用いた、いわゆる有機電子写真感光体が提案されている。かかる有機電子写真感光体は、露光により電荷を発生する電荷発生材料と、発生した電荷を輸送する機能を有する電荷輸送材料とからなる感光層を有する。

【0004】かかる有機電子写真感光体に望まれる各種の条件を満足させるためには、これらの電荷発生材料と電荷輸送材料との選択を適切に行う必要がある。電荷輸送材料としては、種々の有機化合物が提案され、また商品化されており、例えば特開昭54-59143号公報や特開平2-210451号公報に開示のヒドラゾン系化合物が知られている。

【0005】

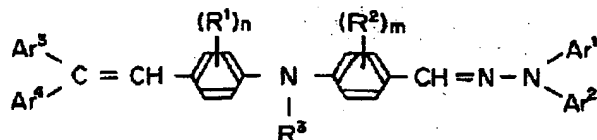
40 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の電荷輸送材料では感度や繰返し特性が充分でないという欠点があった。本発明の目的は、かかる技術的課題を解決し、高感度でかつ繰返し特性に優れた電子写真感光体を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に、下記一般式で表される化合物を含有する感光層を有することを特徴とする電子写真感光体。

【0007】

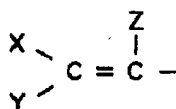
【化3】



【0008】[式中、 R^1 および R^2 は同一または異な
って水素原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン
原子、アルカノイル基、アルケニル基、アルキル基、アル
コキシ基、アリール基、アラルキル基、縮合多環式基
または複素環式基を示し、アルカノイル基、アルケニル
基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキ
ル基、縮合多環式基および複素環式基はそれぞれ置換基
を有していてもよい； n および m はそれぞれ 1~3 の整
数； R^3 は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリ
ール基、縮合多環式基または複素環式基を示し、アルキ
ル基、アラルキル基、アリール基、縮合多環式基および
複素環式基はそれぞれ置換基を有していてもよい； Ar^1
 Ar^2 および Ar^3 は同一または異なっていてアリール基、アル
キル基、縮合多環式基もしくは複素環式基を示し、い
ずれの基も置換基を有していてもよく、または Ar^1 およ
び Ar^2 は一体となって環を形成してもよい； Ar^3 は
水素原子、アルキル基、アリール基、縮合多環式基また
は複素環式基を示し、アルキル基、アリール基、縮合多
環式基および複素環式基はそれぞれ置換基を有してい
てもよい； Ar^4 は基；

【0009】

【化4】



【0010】(式中、Xはアルキル基、アリール基、縮合多環式基または複素環式基を示し、いずれの基も置換基を有していてもよい。YおよびZは同一または異なってアルキル基、アリール基、縮合多環式基または複素環式基を示し、いずれの基も置換基を有していてもよい。)を示す。)前記アルカノイル基としては、例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基 40 などがあげられる。

【0011】アルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基などがあげられる。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などがあげられる。

【0012】アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ヘキシルオキシ基などがあげられる。アラルキル基としては、例えばベンジル基、 α -フェネチル基、 β -フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ベンズヒドリル基、トリチル基などがあげられる。

【0013】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素があげられる。縮合多環式基としては、例えばナフチル基、フェナントリル基などがあげられる。複素環式基としては、例えばチエニル基、ピロリル基、ピロリジニル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、2H-イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピラニル基、ピリジル基、ピペリジル基、ピペリジノ基、3-モルホリニル基、モルホリノ基、チアゾリル基などがあげられる。また、芳香族環と縮合した複素環式基であってもよい。

【0014】また、上記置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されていてもよいカルボキシ基、シアノ基、 $C_1 - C_6$ アルキル基、 $C_1 - C_6$ アルコキシ基、アリール基を有することのある $C_2 - C_6$ アルケニル基などがあげられる。また、 Ar^1 と Ar^2 は一体となって環を形成してもよく、このような環としては例えばカルバゾールなどがあげられる。

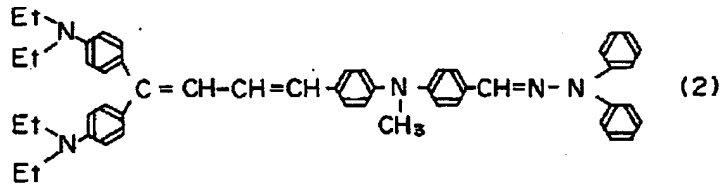
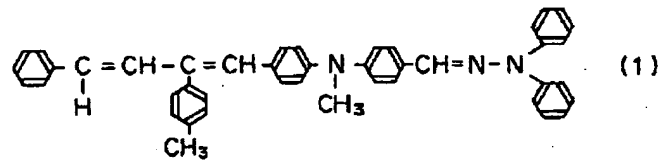
【0015】前記一般式で表されるヒドラゾン化合物の
 具体的化合物としては、以下のものがあげられる。

【0016】

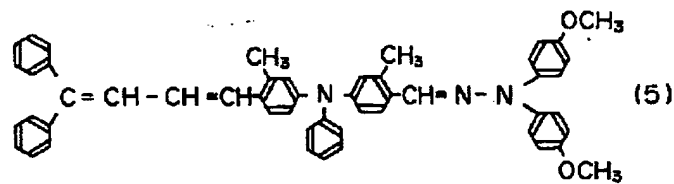
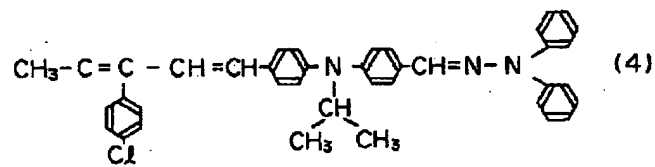
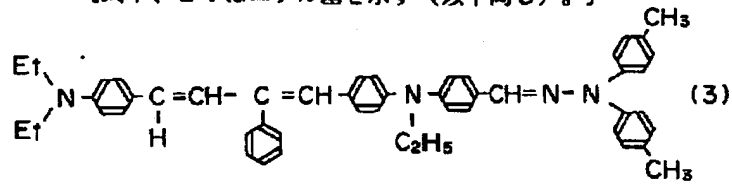
【化5】

5

6

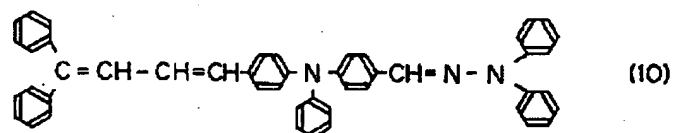
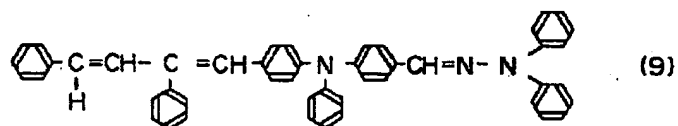
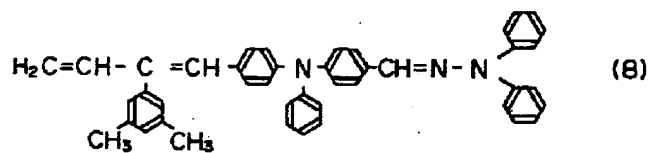
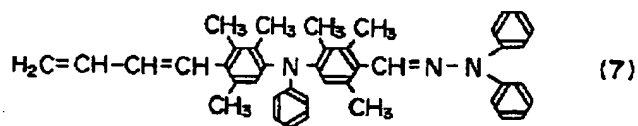
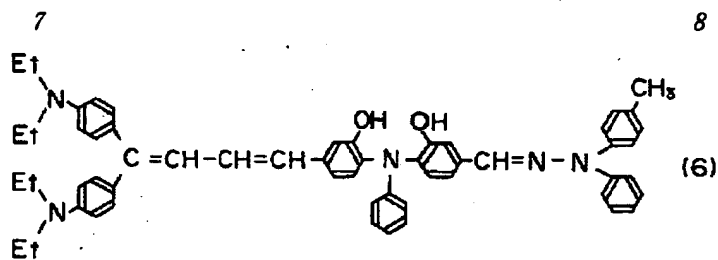


[式中、Et はエチル基を示す (以下同じ)。]



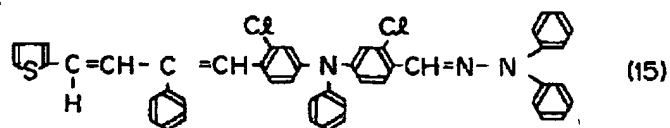
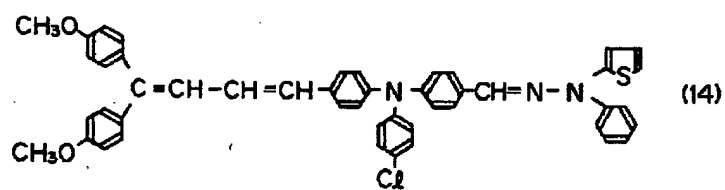
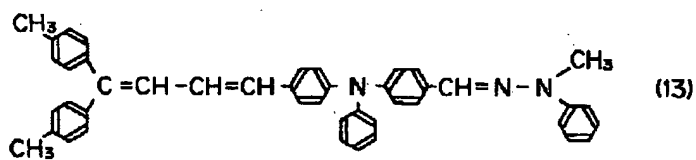
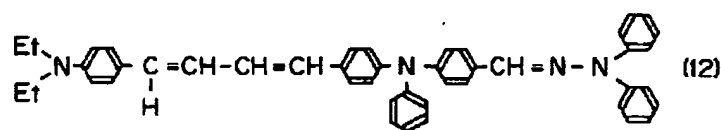
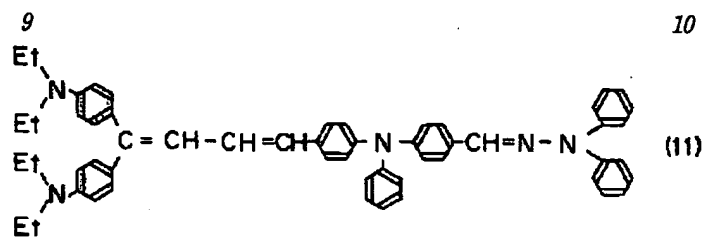
[0017]

30 【化6】



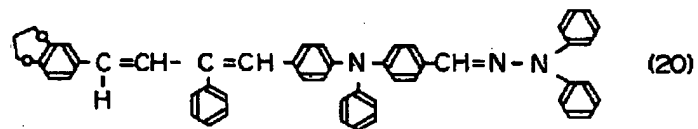
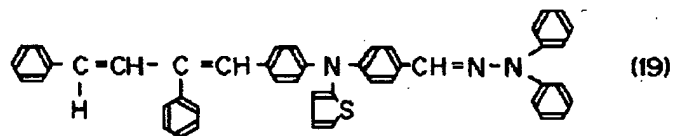
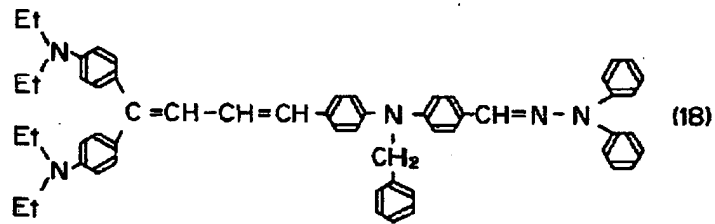
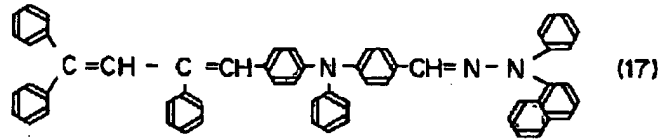
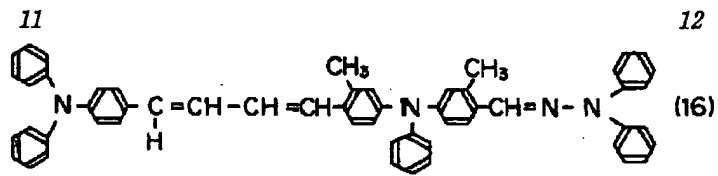
[0018]

30 [化7]



[0019]

[化8]

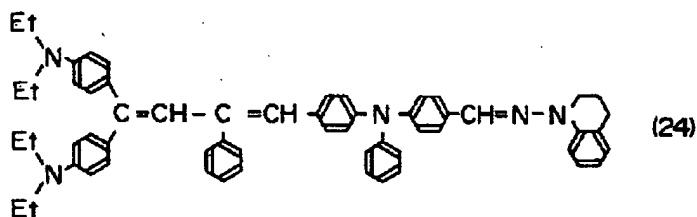
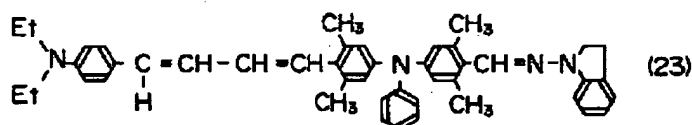
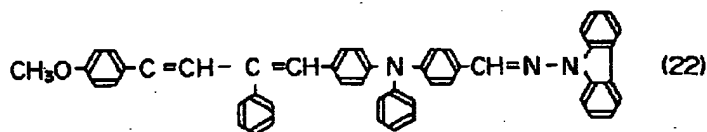
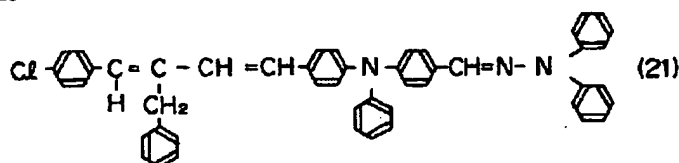


[0020]

30 【化9】

13

14



【0021】前記一般式で表される化合物は、相当するアルデヒド化合物とヒドラジン化合物とを溶剤中にて触媒の存在下または不存在下で反応させることにより得ることができる。本発明における感光層は、前記一般式で表される化合物の1種または2種以上を含有する。

【0022】本発明における感光層には、電荷発生材料、電荷輸送材料である前記一般式で表される化合物および結着樹脂を混合した単層型と、電荷発生層および電荷輸送層を積層した積層型とがあるが、本発明の感光層はいずれにも適用可能である。積層型の電子写真感光体を得るには、導電性基材上に電荷発生材料を含有する電荷発生層を形成し、この電荷発生層上に、電荷輸送材料である前記一般式で表される化合物を含有する電荷輸送層を形成すればよい。また、積層順序をこれと逆にし、電荷輸送層上に電荷発生層を設けるようにしてもよい。

【0023】電荷発生材料としては、従来より使用されているセレン、セレンーテルル、セレンーヒ素、アモルファスシリコン、ビリリウム塩、アゾ系化合物、ジスアゾ系化合物、フタロシアニン系化合物、アンサンスロン系化合物、ペリレン系化合物、インジゴ系化合物、トリフェニルメタン系化合物、スレン系化合物、トルイジン系化合物、ピラゾリン系化合物、ペリレン系化合物、キナクリドン系化合物、ピロロピロール系化合物等があげ

られる。これらの電荷発生材料は1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0024】また、電荷輸送材料である前記一般式で表される化合物は、従来公知の他の電荷輸送材料と組み合わせて使用することができる。従来公知の電荷輸送材料としては、例えば2, 5-ジ(4-メチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールなどのオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン等のスチリル系化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾール等のピラゾリン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物、縮合多環式化合物が例示される。なお、ポリビニルカルバゾール等の成膜性を有する電荷輸送材料を使用する場合には結着樹脂は必ずしも必要ではない。

【0025】前記結着樹脂としては、種々の樹脂が使用可能であり、例えばスチレン系重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、アクリル共重合

体、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ホリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂等の熱可塑性樹脂や、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、その他架橋性の熱硬化性樹脂、さらにエポキシシアクリレート、ウレタン-アクリレートなどの光硬化性樹脂などがあげられる。これらの結着樹脂は1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0026】また、電荷発生材料、電荷輸送材料および結着樹脂を溶解して塗布液をつくるための溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、*n*-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶剤は1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0027】また、電荷発生層の感度を向上させるために、例えばターフェニル、ハロナフトキノロン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を上記電荷発生材料と共に使用してもよい。さらに、電荷輸送材料や電荷発生材料の分散性、染工性等をよくするために界面活性剤、レベリング剤等を使用してもよい。

【0028】上記導電性基体としては、例えばアルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等が例示される。

【0029】導電性基体はシート状、ドラム状などのいずれであってもよく、基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、基体は、使用に際して、充分な機械的強度を有するものが好ましい。積層型電子写真感光体において、電荷発生層を構成する電荷発生材料と結着樹脂とは種々の割合で

使用することができるが、結着樹脂100部（重量部、以下同じ）に対して、電荷発生材料5〜500部、とくに10〜250部の割合で用いるのが好ましい。

【0030】また、電荷発生層は、適宜の膜厚を有していてもよいが、0.01〜5 μ m、とくに0.1〜3 μ m程度に形成されるのが好ましい。電荷輸送層を構成する上記一般式で表される化合物（電荷輸送材料）と前記結着樹脂とは種々の割合で使用することができるが、光照射により電荷発生層で生じた電荷が容易に輸送できるように、結着樹脂100部に対して、上記一般式で表される化合物を10〜500部、とくに25〜200部の割合で用いるのが好ましい。

【0031】また、電荷輸送層は、2〜100 μ m、とくに5〜30 μ m程度に形成されるのが好ましい。単層型の電子写真感光体においては、結着樹脂100部に対して電荷発生材料は2〜20部、とくに3〜15部、上記一般式で表される化合物（電荷輸送材料）は40〜200部、とくに50〜150部であるのが適当である。また、単層型の感光層の厚さは10〜50 μ m、とくに15〜30 μ m程度であるのが好ましい。

【0032】電荷発生層および電荷輸送層を含む感光層を塗布手段により形成する場合には、電荷発生材料または電荷輸送材料と結着樹脂とを、従来公知の方法、例えばロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカー、超音波分散器等を用いて塗布液を調製する。

【0033】

【作用】本発明の構成によれば、上記一般式で表される化合物は電荷輸送能にすぐれているので、この化合物を電荷輸送材料として感光層に含有させることにより、感度および帯電能にすぐれ、高い繰返し特性を有する電子写真感光体が得られる。

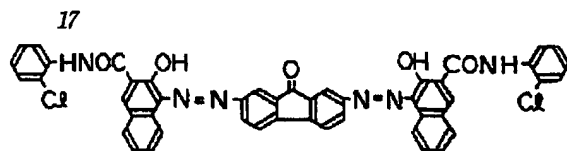
【0034】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を詳細に説明する。

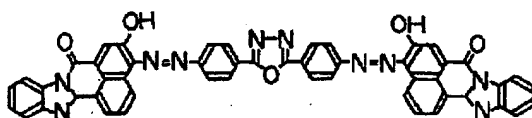
実施例1〜9および比較例1〜5（積層型感光層）電荷発生材料2部、ポリビニルブチラール樹脂（積水化学工業社製の「S-1ecBM-5」）1部、テトラヒドロフラン120部を、ジルコニアビーズ（2mm径）を用いたペイントシェーカーにて2時間分散させた。得られた分散液をアルミニウムシート上にワイヤーバーを用いて塗工し、100℃で1時間乾燥し、0.5 μ mの電荷発生層を得た。使用した電荷発生材料は表1および表2に示した。これらの表に示す電荷発生材料A、BおよびCはそれぞれ下記式（A）、（B）または（C）で表される化合物を意味する。

【0035】

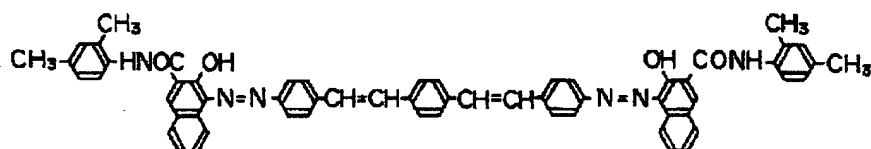
【化10】



(A)



(B)



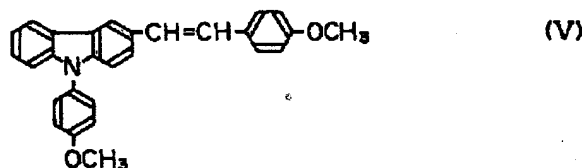
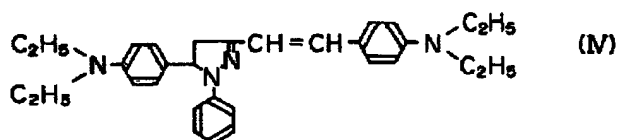
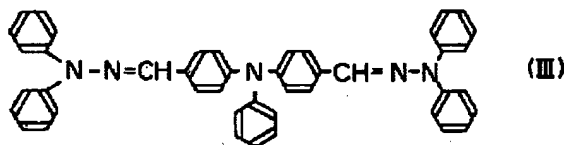
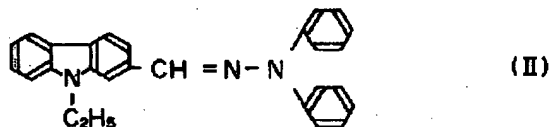
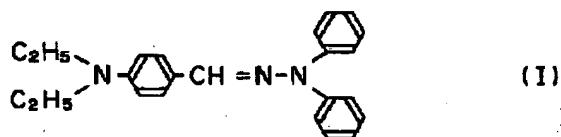
(C)

【0036】この電荷発生層上に電荷輸送材料1部、ポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学社製の「Z-300」）1部をトルエン9部に溶解した溶液をワイヤーバーにて塗工し、100℃で1時間乾燥し、22μmの電荷輸送層を得た。実施例1～9で使用了電荷輸送材料は、表1および表2において前述の具体例で示した化合

物の番号で示した。また、比較例1～5で使用了電荷輸送材料I～Vはそれぞれ下記式（I）～（V）で表される化合物である。

【0037】

【化11】



【0038】実施例10～14および比較例6～10（単層型感光層）電荷発生剤1部およびテトラヒドロフラン60部を、ジルコニアビーズ（2mm径）を用いたペイントシェーカーにて2時間分散させた。得られた分散液に、固形分20重量%のポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学社製の「Z-300」）のテトラヒドロフラン溶液50部および電荷輸送材料10部を加え、さらに1時間分散を続けた。得られた分散液をアルミニウムシート上にワイヤーバーを用いて塗工し、100℃で1時間乾燥し、20μmの感光層を得た。使用した電荷発生材料および電荷輸送材料は、表1および表2において、前記実施例と同様にそれぞれの化学構造式の番号で示した。

【0039】（評価試験）各実施例および比較例で得た

感光体の表面電位、半減露光量（ $E_{1/2}$ ）および残留電位を評価試験機（川口電気社製の「EPA8100」）にて測定した。測定条件は以下の通りである。

光強度：50ルクス

露光強度：1/15秒

表面電位：（±）700V付近となるように流れ込み電流値を調整した。

【0040】光源：タングステンランプ

除電：200ルクス

残留電位測定：露光開始後0.2秒後に測定開始した。

実施例1～14の試験結果を表1に、比較例1～10の試験結果を表2にそれぞれ示す。

【0041】

【表1】

21

22

実施例	電荷輸送材料	電荷発生材料	表面電位 (V)	$E_{1/2}$ (lux · sec)	残留電位 (V)
1	2	A	-715	1.04	-125
2	5	A	-705	0.89	-100
3	6	A	-695	0.92	-105
4	9	B	-690	1.16	-130
5	11	B	-700	0.85	-95
6	14	B	-715	1.33	-135
7	16	C	-700	1.61	-150
8	21	C	-705	1.58	-140
9	24	C	-710	1.47	-145
10	1	A	+705	1.15	+135
11	10	A	+695	1.07	+125
12	12	A	+680	1.25	+140
13	13	B	+710	1.71	+165
14	17	C	+695	1.64	+160

【0042】

【表2】

比較例	電荷輸送材料	電荷発生材料	表面電位 (V)	$E_{1/2}$ (lux · sec)	残留電位 (V)
1	I	A	-700	7.04	-210
2	II	A	-690	6.52	-255
3	III	A	-715	5.32	-190
4	IV	B	-705	10.8	-315
5	V	C	-695	7.51	-260
6	I	A	+705	8.24	+230
7	II	A	+700	7.26	+225
8	III	A	+705	5.12	+185
9	IV	B	+690	12.4	+305
10	V	C	+710	8.23	+265

【0043】これらの試験結果から、各実施例の感光層は表面電位については、従来の感光体（比較例）とほとんど差はない反面、半減露光量および残留電位においてすぐれており、感度が著しく改善されていることがわかる。

【0044】

【発明の効果】以上のように本発明の電子写真感光体によれば、電荷輸送能にすぐれた特定化合物を電荷輸送材料として使用しているので、帯電能のほか、感度にもすぐれているという効果がある。